Über die unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles und des Strophantusöles.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät
Sektion II

der

Kgl. Ludwigs-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt am 20. Februar 1913

von

Richard Wallenreuter

aus Tegernsee.

Druck von G. Heydolph, Nürnberg.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München, das unter der Leitung des Kaiserlichen Geheimen Regierungsrates, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul steht, in der Zeit vom September 1911 bis Dezember 1912 ausgeführt.

Die Anregung zu der Arbeit erhielt ich von Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka, der auch die Arbeit leitete und mir bei deren Ausführung stets in liebenswürdigster Weise mit seinem Rate zur Seite stand.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. phil. et med. Theodor Paul und Herrn Privatdozent Dr. phil. et ing. Alfred Heiduschka meinen herzlichsten Dank für das Interesse und Wohlwollen, welches sie jederzeit meinen Studien entgegenbrachten, auch an dieser Stelle auszusprechen.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548312_0130

Einleitung.

Von den Bestandteilen der Fette gehören die sogenannten unverseifbaren Anteile, insbesondere die Phytosterine und das Cholesterin zu den interessantesten Stoffen. Sie erwecken nicht nur die Aufmerksamkeit des theoretischen Chemikers wegen ihrer bis heute noch nicht vollständig aufgeklärten Struktur, sondern sie sind auch von ganz besonderer Bedeutung für den Nahrungsmittel-Chemiker. Denn gerade diese unverseifbaren Alkohole sind es, die es uns bis heute noch ermöglichen, die Pflanzenfette von den Tierfetten zu unterscheiden.

Schon gegen Ende des 18. Jahrhunderts wurde aus den menschlichen Gallensteinen das Cholesterin isoliert und von Chevreul[1]) zuerst genauer untersucht und Cholestearin genannt. Dieses Cholesterin wurde in der Folgezeit noch von verschiedenen Forschern in den Organen und speziell in den Fetten der Tiere aufgefunden.

Auch das Vorkommen von Sterinen im Pflanzenreich ist schon früh beobachtet worden. Daß aber diese in den Pflanzenfetten vorkommenden Sterine, die man allgemein als Phytosterin bezeichnete, wesentlich von dem Cholesterin des Tierkörpers verschieden seien in Bezug auf Kristallform, Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, wurde erst durch die grundlegenden Arbeiten von Beneke[2]) und Hesse[3]) festgestellt.

1) Windaus, Arch. d. Pharm. 246, 117.
2) Annal. 122, 249.
3) Annal. 192, 175.

Salkowski[1]) war der erste, welcher den Unterschied in den Schmelzpunkten der beiden Alkohole zu einer Reinheitsprüfung des Lebertrans verwendete; dem genannten Forscher verdanken wir auch die ersten genauen Angaben über die Darstellung der unverseifbaren Stoffe.

A. Bömer[2]) gab den Phytosterinmethoden eine praktischere Form und eine allgemeinere Anwendungsmöglichkeit. Zunächst verbesserte er die von Salkowski angegebene Darstellungsmethode der Phytosterine. Nach seinen Untersuchungen läßt sich die beim Salkowskischen Verfahren leicht eintretende Emulsionsbildung durch einen größeren Alkoholgehalt verhindern; dadurch wird zugleich auch eine schnellere Trennung des Äthers von der Seifenlösung bewirkt. Sodann benützte Bömer nicht den Schmelzpunkt der Alkohole zum Nachweis von Cholesterin und Phytosterin, weil ja schon geringe Verunreinigungen, wie sie den ersten Kristallisationen immer noch anhaften, den Schmelzpunkt herabdrücken, sondern die Kristallform. Nach seinen Untersuchungen gelingt es leicht unter dem Mikroskop Cholesterin von Phytosterin zu unterscheiden.

Da die Untersuchuug der Kristallformen immerhin einige Übung in kristallographischen Untersuchungen erforderte, so verließ Bömer diese Methode wieder und arbeitete ein neues, leichter durchzuführendes Verfahren aus. Er kehrte zum Schmelzpunkt zurück, benützte aber nicht den Unterschied der Schmelzpunkte der reinen Alkohole sondern den der Acetate. Während das Cholesterinacetat bei ungefähr 114° schmilzt, liegt der Schmelzpunkt der Phytosterinacetate wesentlich höher, nämlich bei ungefähr 127°.

Die Darstellung des Phytosterins nach dem von Bömer angegebenen Verfahren ist folgende:

100,0 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 2 Liter Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge (200,0 Kalihydrat + 1 Liter Alkohol von 70° Tr.) auf dem Wasserbade am

1) Zeitschr. f. anal. Chemie 26, 565.

2) Z. u. N. u. G. 1898, I, 21, 81, 532; 1899, II, 46; 1901, IV, 865, 1070; 1902, V, 1018.

Rückflußkühler — als solcher kann ein etwa $^3/_4$ m langes, hinreichend weites Glasrohr dienen — verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und dann noch $^1/_2$ bis 1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf gibt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von etwa 2 Liter Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 400 ccm Wasser in den Schütteltrichter. Nachdem die Seifenlösung hinreichend abgekühlt ist, setzt man 1 Liter Äther hinzu und schüttelt den Inhalt etwa $^1/_2$ — 1 Minute unter mehrmaligem Öffnen des Hahnes oder Stopfens kräftig durch. Nachdem die Mischung 2—3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Ätherlösung vollständig klar abgesetzt. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtriert, wenn nötig, um etwa vorhandene geringe Wassermengen zu entfernen, in einen geräumigen Erlenmeyer-Kolben und destilliert den Äther nach Zusatz von 1—2 Bimssteinstückchen ab. Die Seife schüttelt man noch 2 oder 3mal in derselben Weise mit 400—500 ccm Äther aus, gibt die Ätherlösung jedesmal zu dem Destillationsrückstande der vorhergehenden Ausschüttelung und destilliert die Auszüge in derselben Weise ab. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleiben in dem Kolben in der Regel geringe Mengen Alkohol zurück. Man entfernt dieselben durch Eintauchen in das kochende Wasserbad unter Einblasen von Luft und verseift den vorwiegend aus Cholesterin (bezw. Phytosterin) und der durch den Äther gelösten Seife bestehenden Rückstand zur Entfernung etwa noch vorhandener geringer Mengen unverseifbaren Fettes nochmals mit 20 ccm obiger Kalilauge etwa 5—10 Minuten im Wasserbade am Rückflußkühler (wie oben angegeben). Den Inhalt des Kolbens führt man dann sofort in einen kleinen Scheidetrichter über, spült mit 40 ccm Wasser nach, setzt nach hinreichendem Erkalten 160—200 ccm Äther hinzu und schüttelt etwa $^1/_2$—1 Minute kräftig durch. Nachdem sich (etwa in 2—3 Minuten) die Ätherlösung klar abgesetzt hat, läßt man die untenstehende wässerig-alkoholische Schicht abfließen und wäscht die Ätherlösung 3 mal mit 10—20 ccm Wasser. Nach dem Ablaufen des letzten Waschwassers filtriert man den Äther

zur Entfernung etwa vorhandener Wassertröpfchen in ein kleines Becherglas oder Erlenmeyer-Kölbchen und dunstet oder destilliert den Äther langsam ab. Den Rückstand löst man in möglichst wenig absolutem Alkohol und läßt kristallisieren.

In neuerer Zeit haben sich nun in der Literatur verschiedentlich Einwände geltend gemacht gegen die Phytosterinacetatprobe und zwar hauptsächlich aus folgenden Gründen:

1) Weil es Phytosterine gibt, die nicht einheitlich sind,
2) ist die Vermutung ausgesprochen worden, daß Phytosterine existieren können, die sich vollständig anders verhalten als die bisher beschriebenen.

Besonders hat sich in allerletzter Zeit mit dieser Frage A. Klamroth[1]) befaßt, der auf Grund seiner Untersuchungen zu der Schlußfolgerung kommt, daß bisher noch keine Phytosterine gefunden wurden, deren Verhalten die Bömersche Phytosterinacetatprobe völlig in Frage stellen. Aber er weist darauf hin, daß eine solche Möglichkeit immerhin noch besteht.

Wenn man nun die Literatur über die unverseifbaren Bestandteile der Fette durchgeht, so findet man als ganz besonders auffallend die Feststellung Harwey's und Wilkie's[2]), die das Unverseifbare des Brechnußfettes untersucht haben. Sie sind bei ihren Arbeiten allerdings nicht weit vorgedrungen in der Kenntnis dieser unverseifbaren Bestandteile, aber sie geben an, daß dieses Öl einen sehr hohen Gehalt an unverseifbaren Anteilen, nämlich 12%, besitzt. In einer späteren Arbeit von Schröder[3]) werden sogar 16,93% unverseifbare Bestandteile des Öles der Samen von Strychnos nux vomica angegeben. Es sind dies Zahlen, die sonst bei anderen Fetten in der Literatur nicht mehr anzutreffen sind. Auch die weiteren Angaben Harwey's und Wilkie's, daß diese unverseifbaren Bestandteile dem Phytosterin ähnliche Reaktionen geben, aber nicht die charakteristische Kristallform

1) Diss. München 1911.

2) Journ. Soc. Chem. Ind. Bd. XXIV, 1903; Chem. Revue über Fett- und Harzindustrie 12, 189.

3) Arch. d. Pharm. **243**, 633.

zeigen, sind besonders interessant, und regen zu weiterer Bearbeitung dieser Stoffe an. Wenn nun allerdings das Öl von Strychnos nux vomica sich keineswegs direkt eignet zur Verwendung bei der Herstellung der Nahrungsmittel, so erscheint es doch bei den Fortschritten, die gerade die Chemie in der neuesten Zeit in Bezug auf die Herstellung der sogenannten gehärteten Öle gemacht hat, nicht ausgeschlossen, daß auch dieses oder ähnliche Öle in gehärtete Öle übergeführt werden und so Zugang zur Speisefettfabrikation finden könnten.

Es wurden daher im folgenden diese unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles studiert.

Anschließend daran wurde das Öl und die unverseifbaren Bestandteile des dem Strychnos nux vomica immerhin botanisch nahestehenden Strophantussamens untersucht, über die bisher in der Literatur nichts wesentliches zu finden ist, um feststellen zu können, ob vielleicht zwischen beiden Ölen irgend welche gleichen Verhältnisse oder Beziehungen bestehen.

Es zerfallen infolgedessen die nachstehenden Untersuchungen in die zwei Hauptteile:

I. Unverseifbare Bestandteile des Strychnosöles;
II. Unverseifbare Bestandteile des Strophantusöles.

Theoretischer Teil.

Aus den im praktischen Teile niedergelegten Untersuchungen ergibt sich zunächst beim Strychnosöl, daß die Konstanten dieses Öles, mit Ausnahme der Verseifungszahl, nicht von der sonst bei Fetten üblichen Norm abweichen. Die auffallend niedere Verseifungszahl findet ihre Erklärung in dem hohen Gehalt des Öles an unverseifbaren Bestandteilen, die 19% betragen. Die angegebenen Konstanten des Strychnosöles stimmen nur zum Teil mit den in der Literatur bereits angeführten von Schröder[1]), sowie Harwey und Wilkie[2]) überein; aber auch die Angaben dieser Autoren weichen bei verschiedenen Zahlen wesentlich von einander ab. Die Ursache hiefür liegt wahrscheinlich in der Herkunft der verwendeten Samen und in der Gewinnungsart des Öles. Das von mir untersuchte Öl war ein Öl des Handels, bezogen von der Firma E. Merk, Darmstadt.

Das Nächstliegende war, zu untersuchen, ob die unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles nur aus Harz, oder nach den phytosterinähnlichen Reaktionen, die es gab, zu schließen, auch aus Phytosterin bestanden. Durch die Untersuchungen konnten neben einem harzartigen Anteil, der mindestens $^3/_4$ des ganzen Unverseifbaren beträgt, drei kristallisierende Alkohole isoliert werden.

Der erste Alkohol weicht zwar im Schmelzpunkt wesentlich vom normalen Phytosterin ab; er gibt aber die dem Phytosterin eigentümlichen Farbenreaktionen und auch seine Analyse lieferte Werte, die nahe an denen des

1) Arch. d. Pharm. **243**, 633.
2) Journ. Soc. Chem. Ind. Bd. XXIV, No. 13;
Chem. Rev. ü. d. Fett- u. Harzindustrie, **12**, 189.

Sitosterins liegen, so daß der Stoff wohl als das Phytosterin des Strychnosöles anzusprechen ist. Wie groß seine Menge im Öle ist, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Es liegt das daran, daß die beiden bisher bekannten Methoden zur quantitativen Bestimmung des Phytosterins versagten. Mit Petroläther[1]) ließ sich das Phytosterin aus dem Unverseifbaren nicht entfernen, da es in dem harzigen Anteil ganz oder zum Teil gelöst blieb; ein Verhalten, wie es auch schon Matthes und Heintz[2]) beim Phytosterin des Japantalg beobachtet hatten. Auch das zweite von Windaus[3]) angegebene Verfahren, die Abscheidung des Phytosterins mit Digitonin, lieferte kein einwandfreies Resultat. Abgesehen von der gelben Farbe der Digitoninfällung — das normale Digitoninphytosterin ist weiß — erbrachte auch die Analyse den Beweis, daß es sich keineswegs um ein reines Additionsprodukt von Digitonin und Phytosterin handeln konnte.

Der zweite aus dem Unverseifbaren des Strychnosöles isolierte Alkohol, dessen Analyse und die Analysen seiner Ester sich am besten mit der Formel $C_{35}H_{57}OH = C_nH_{2n-12}O$ oder $C_{35}H_{59}OH = C_nH_{2n-10}O$ zur Deckung bringen lassen, unterscheidet sich durch Farbenreaktionen, Schmelzpunkt, andere optische Eigenschaften und Verhalten gegen Chlorjod deutlich von dem Phytosterin. Bemerkenswert ist aber, daß dieser Alkohol mit dem Amyrin $C_{30}H_{49}OH = C_nH_{2n-10}O$ in seinen Farbenreaktionen übereinstimmt. Auch die Schmelzpunkte der beiden Alkohole und ihrer Derivate, sowie das optische Verhalten, weichen wenig von einander ab und die Analysenwerte des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$ ($C_{35}H_{59}OH$) und seiner Derivate liegen immerhin den Werten des α-Amyrin und seiner Abkömmlinge nahe.[4]) Aber die Molekulargewichtsbestimmung ergibt beim Alkohol als Mittel aus 4 Bestimmungen den Wert 496 — für $C_{35}H_{58}O$ berechnet MG = 494, für $C_{35}H_{60}O$ berechnet MG = 496,

1) H. Matthes u. Dahle, Arch. d. Pharm. 249, 438.
2) Arch. d. Pharm. 247, 652.
3) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 1910, 110; Ber. 42, (1909) 240.
4) Die berechneten Werte sind: für Amyrin C 84,43 H 11,82%; Amyrinacetat C 81,98 H 11,18%; Amyrinpropionat C 82,08 H 11,28%; Amyrinbezoat C 83,71 H 10,26%; Amyrinsalizylat C 81.26 H 9,96%.

für Amyrin berechnet MG = 426 — und beim Acetat als Mittel aus 5 Bestimmungen den Wert 512. Das berechnete Molekulargewicht ist für das Acetat $C_{37}H_{60}O_2$ = 536, für $C_{37}H_{62}O_2$ = 538, für das Amyrinacetat = 468.

Bei der Oxydation des Acetates $C_{37}H_{60}O_2$ ($C_{37}H_{62}O_2$) wurde ein Stoff erhalten, dessen analytische Werte und dessen Schmelzpunkt mit dem des Oxyamyrinacetat übereinstimmt.

Dieser Alkohol zeigt in seinen Derivaten demnach eine große Ähnlichkeit mit dem Amyrin und seinen Abkömmlingen.

Da aber die Schmelzpunkte der neuen Stoffe alle höher liegen als die des Amyrins und seiner Derivate, und da auch die Molekulargewichtsbestimmungen auf die Formel von $C_{35}H_{58}O$ hinweisen, so muß angenommen werden, daß es sich hier tatsächlich um ein neues Produkt handelt. Aus der Entstehung des Oxydationsproduktes läßt sich aber schließen, daß der Alkohol $C_{35}H_{58}O$ mit großer Wahrscheinlichkeit ein Homologes des Amyrins ist.

Zur Orientierung möchte ich kurz die wesentlichsten Arbeiten über das Amyrin mitteilen, um so Vergleiche zu ermöglichen. Im Jahre 1822 wurde von Bonastre[1]) aus dem Elemiharz ein kristallinischer Stoff isoliert, den er sous-résine élemi nannte; dieser Stoff war Amyrin. Die erste Analyse des Amyrins stammt von Henry und Plisson[2]); sie fanden einen C-Gehalt von 81,1040% und einen H-Gehalt von 10,47368%. — H. Rose[3]) erteilte dem Halbharz aus Elemi die Formel $C_{20}H_{32}O$. — E. Buri[4]) betrachtet das Amyrin als ein Terpenhydrat und gibt ihm die Zusammensetzung $C_{25}H_{42}O = (C_5H_8)_5 \cdot H_2O$. — O. Hesse[5]) verwirft die von Buri aufgestellte Formel und empfiehlt dafür $C_{47}H_{76}(OH)_2$. A. Vesterberg[6]) wies in seinen grundlegenden Arbeiten nach, daß das aus Elemi isolierte Amyrin ein Gemenge von 2 isomeren Stoffen, dem α-Amyrin F 180—181° und dem β-Amyrin F 193—194° ist.

---

1) Journal d. Pharm. 8 (1822) 388.
2) Journal d. Pharm. 1831, 448—455.
3) Pogg. Annal. XXXIII, 33—53.
4) N. Rep. Pharm. 25, 193.
5) Annalen d. Chem. 192, 179.
6) Ber. 20, (1887) 1242; 3186; **24**, 3834; **24**, 3836.

N. H. Cohen[1]) bestimmte 1910 die korrigierten Schmelzpunkte und das optische Drehungsvermögen für Amyrin und einige Ester.

Das Hauptausgangsmaterial zur Gewinnung des Amyrins ist das Elemi. Tschirch und seine Mitarbeiter haben es in allen Elemisorten des Handels nachgewiesen: im Manila Elemi[2]) von Cannarium commune, im afrikanischen Elemi[2]) von Boswellia freriana, im brasilianischen Protium Elemi[2]) von Almessega branca, im Carana Elemi[3]), im Colophonia Elemi[3]) von Colophonia Mauritiana, im Tacamahaca Elemi[3]) und im Caricari Elemi[4]). Außerdem wurde das Amyrin oder seine Ester gefunden von Maurenbrecher[5]) im Getah-Kenari, einem Harz aus Java von Canarium commune, von N. H. Cohen[6]) im Bresk, einem guttaperchaähnlichen Stoff von Alstonia, in Balata, einem Guttapercha-Ersatz von Mimosops globosa, sowie im afrikanischen Rubber, einem südafrikanischen Kautschuk, von A. Windaus und A. Welsch[7]) im Antiarharz von Antiaris toxicaria, von E. Jungfleisch und H. Leroux[8]) im Vogelleim der gewöhnlichen Stechpalme und von E. Quintus Bosz und N. H. Cohen[9]) im Chicle gummi von Achras Sapota. H. Matthes und Rohdich[10]) fanden das Amyrilen, den Kohlenwasserstoff des Amyrins in der Kakaobutter.

---

1) Rec. trav. chim. Pays-Bas 28, 391. (C. B. 1910, I, 652) demnach beträgt der Schmelzpunkt des: α-Amyrin 185°, corr. 186°, α-Amyrinacetat 220—221°, corr. 224—225°, α-Amyrinbenzoat 192°, corr. 194°, β-Amyrin 195°, corr. 197—197,5°, β-Amyrinacetat 235°, corr. 240—241°, β-Amyrinbenzoat 230°, corr. 234—235°; das optische Drehungsvermögen für α-Amyrin in Chloroform = +82,3—82,8°, in Benzol = +88,2°, α-Amyrinacetat = +75,6—76°, β-Amyrin in Chloroform = +87,85—88,43°, in Benzol = +98,1°, β-Amyrinacetat = +81,36°.

2) Arch. d. Pharm. **240**, 293 mit J. Cremer.

3) Arch. d. Pharm. **241**, 149; **242**, 348; **242**, 352 mit O. Saal.

4) Arch. d. Pharm. 242, 117 mit K. Reuther.

5) Dissert. Göttingen 1906.

6) Arch. d. Pharm. **245**, 236; **245**, 236—245; **246**, 515.

7) Arch. d. Pharm. **246**, 504.

8) Journ. d. Pharm. et Chem. 28, 481; C. 13, 1909, I. 26.

9) Arch. d. Pharm. **250**, 52.

10) Ber. **41**, (1908) 19.

Der dritte aus dem Unverseifbaren des Strychnosöles isolierte Alkohol stimmt nach seinen Analysenresultaten am besten auf die Formel $C_{32}H_{54}O$; er scheint dem Phytosterin nahe zu stehen, denn seine prozentische Zusammensetzung weicht nicht viel von der des Phytosterins ab, und außerdem besitzt er eine doppelte Bindung in einer Seitenkette, wie aus der deutlichen Jodaufnahmefähigkeit hervorgeht. Er stimmt in seinem Verhalten, soweit es festgestellt werden konnte, mit dem in der Literatur beschriebenen Sycocerylalkohol überein, so daß er vielleicht damit identisch ist. De La Rue und Müller[1]) haben im Jahre 1859 das Harz von Ficus rubiginosa untersucht, und darin einen Stoff gefunden, der bei 118—120° schmolz, und dem sie nach seinen Analysenresultaten die Formel $C_{20}H_{16}O_2$ erteilten. Die Verbindung war ein Acetat, denn durch Verseifung gelangten sie zu einem Alkohol, der bei etwa 90° zu einer Flüssigkeit schmolz, die schwerer war als Wasser; wurde er auch nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so blieb er vollkommen durchsichtig und amorph. Von diesem Alkohol geben sie zwei von einander wesentlich verschiedene Analysenresultate an[2]); für den bei 90° schmelzenden Stoff fanden sie C 82,94; 81,85; H 11,57; 11,20%. Bei einem anderen Versuch fanden sie die Werte: C 84,81; 84,50; H 11,76; 11,87%.

E. H. Rennie und G. Goyder[3]) haben aus dem trockenen Harz von Ficus rubiginosa und Ficus macrophylla eine bei 120—121° schmelzende Substanz isoliert, die mit der von De La Rue und Müller identisch zu sein scheint, aber die Zusammensetzung $C_{34}H_{56}O_2$ oder $C_{34}H_{54}O_2$ besitzt. Bei der Verseifung entstand daraus Essigsäure und der bei 114° schmelzende Körper $C_{32}H_{54}O$. Die kryoskopische Untersuchung des Verseifungsproduktes in Eisessiglösung bestätigte die angegebene Formel.

Der nicht kristallisierende Anteil der unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles stellt ein braunes, grün fluoreszierendes Weichharz dar.

---

1) Chem. Soc. Quart. Journ. XV. 62—78; C 13, 1862, 705.
2) Nach Rennie und Goyder Soc. 61, 918.
3) Soc. 61, 918.

Die Vermutung, daß zwischen den unverseifbaren Bestandteilen des Strychnosöles und Strophantusöles eine Beziehung bestehe, wurde durch die Untersuchung nicht bestätigt. Beim Strophantusöl lagen die Verhältnisse wesentlich einfacher. Das Unverseifbare bestand zu 45% aus einem einheitlichen Phytosterin, dem Sitosterin, und zu 55% aus einem flüssigen Anteil. Auch die Konstanten des Strophantusöles wichen zum Teil von den in der Literatur bereits angegebenen[1]) ab, was wiederum wie beim Strychnosöl in der verschiedenen Gewinnungsart, und der Herkunft der Samen seinen Grund haben mag. Das untersuchte Öl war Handelsprodukt, bezogen von der Firma Caesar & Loretz, Halle a. Saale.

---

1) Mjoën, Arch. d. Pharm. **234**, 283. Bjalobrsheski, Pharm. Journ. 1901, 40, 199.

I.

Unverseifbare Bestandteile des Strychnosöles.

1) Allgemeine Untersuchung des Öles.

Zur Untersuchung gelangte ein von der Firma E. Merk in Darmstadt bezogenes Fett der Semina Strychni.

Das Öl war zähflüssig, von brauner Farbe, mit schwach grüner Fluorescenz; der Geruch war unangenehm, der Geschmack etwas bitter. Das spezifische Gewicht, bei 20° ermittelt, betrug 0,9656.

In der Kälte löste sich das Öl nur in Chloroform vollständig auf; beim Lösen in Benzol, Äther, Petroläther, Xylol, Schwefelkohlenstoff, Aceton und Alkohol blieb ein mehr oder minder großer Rückstand. Die ermittelten Werte der Konstanten und Variabeln sind die folgenden:

Die Bestimmung der Verseifungszahl, der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Polenske'schen Zahl wurde nach dem von W. Arnold[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt.

Verseifungszahl.

1) 5 g Öl verbrauchten zur Verseifung 10,74 ccm Normal-Kalilauge = 0,6026 g Kaliumhydroxyd.

Verseifungszahl: 120,5.

2) 5 g Öl verbrauchten zur Verseifung 11,44 ccm Normal-Kalilauge = 0,6419 g Kaliumhydroxyd.

Verseifungszahl: 128,3.

---

1) Ztschrft. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1905, 201; 1907, 147; Pharm. Zentralhalle 1908, 237.

Reichert-Meißl'sche Zahl.

1) 100 ccm filtriertes Destillat aus 5 g Öl verbrauchten 3,44 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Reichert-Meißl'sche Zahl: 3,7.

2) 100 ccm filtriertes Destillat aus 5 g Öl verbrauchten 3,34 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Reichert-Meißl'sche Zahl: 3,6.

Polenske'sche Zahl.

1) Die flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren aus 5 g Öl verbrauchten 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ Normal Kalilauge.

Polenske'sche Zahl: 0,3.

2) Die flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren aus 5 g Öl verbrauchten 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Polenske'sche Zahl: 0,4.

Hehner'sche Zahl.

3 g Öl hinterließen nach entsprechendem Auswaschen und Trocknen 2,45 g wasserunlösliche Fettsäuren und unverseifbare Substanz.

Hehner'sche Zahl: 81,6.

Säurezahl.

5 g Öl in 40 ccm neutralem Äther-Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation der freien Säuren 16,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge = 0,0925 g Kaliumhydroxyd.

Säurezahl: 18,4.
Säuregrad: 33,04.

Jodzahl nach von Hübl.

Einwirkung 3 Stunden. Angewandte Menge = 0,3450 g Öl.

Vorgelegt 30 ccm Hg J-Lösung = 57,03 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 39,87 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 17,16 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,2178 g Jod

Jodzahl: 63,13.

Einwirkung 18 Stunden. Angewandte Menge = 0,1618 g Öl.
Vorgelegt 30 ccm Hg J-Lösung = 56,93 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 48,35 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 8,58 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1089 g Jod
Jodzahl: 67,3.

Einwirkung 18 Stunden. Angewandte Menge = 0,1678 g Öl.
Vorgelegt 30 ccm Hg J-Lösung = 56,93 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 47,95 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 8,98 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1139 g Jod
Jodzahl: 67,92

Bromerhitzungszahl.

1 g Öl in 20 ccm Chloroform gelöst ergab eine Temperaturerhöhung von 13,1°. Faktor des Gefäßes = 8,77. Hieraus berechnet sich eine Jodzahl von 13,1 · 8,77 = 114,88.

1 g Öl in 20 ccm Chloroform gelöst ergab eine Temperaturerhöhung von 13,2°. Faktor des Gefäßes = 8,77. Hieraus berechnet sich die Jodzahl: 13,2 · 8,77 = 115,76.

Quantitativ wurden schließlich die im Öl vorhandenen Alkaloide bestimmt: 10 g Öl wurden in 50 ccm Chloroform gelöst und 3 mal mit je 100 ccm schwefelsäurehaltigem Wasser kräftig durchgeschüttelt. Das nach 3maligem Ausschütteln verbleibende Öl hatte seinen bitteren Geschmack verloren. Die säurehaltigen Auszüge wurden vereinigt, filtriert und nach ihrer Übersättigung mit Natronlauge im Scheidetrichter 3 mal je 10 Minuten mit Chloroform ausgeschüttelt. Von diesen Ausschüttelungen wurde das Chloroform vorsichtig abdestilliert, der Rückstand mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure aufgenommen und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade mit $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge zurücktitriert. Es ergab sich, daß 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure

zur Bindung des Alkaloidgemenges verbraucht worden waren; unter der Annahme, daß Brucin und Strychnin zu gleichen Teilen vorhanden waren, entspricht die Menge der verbrauchten 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Salzsäure 0,14% Alkaloidgemenge.

2) Herstellung der unverseifbaren Bestandteile.

Zur Gewinnung der unverseifbaren Bestandteile wurde das Öl nach dem von Bömer angegebenen Verfahren[1]) verseift und die Seife in dem von Heiduschka und Gloth beschriebenen Apparate[2]) mit Äther ausgezogen. Das erstmalig gewonnene Unverseifbare wurde nochmals mit Kalilauge verseift und abermals mit Äther isoliert. Durch wiederholtes Schütteln mit Wasser ließ sich aus dieser Ätherlösung die Seife entfernen und durch Verdunsten des Äthers das Unverseifbare gewinnen. 100 g Öl auf diese Weise behandelt, ergaben 1,9 g unverseifbare Bestandteile (bei 105° getrocknet) von brauner Farbe, harzartiger Beschaffenheit und harzartigem Geruch, die sich den sogenannten Phytosterinreaktionen gegenüber folgendermaßen verhielten:

Salkowski-Hesse[3]): (Chloroformlösung + conc. Schwefelsäure) das Chloroform färbte sich braun, und die Schwefelsäure gelb; an der Berührungsstelle bildete sich ein roter Ring; Chloroform wie Schwefelsäure zeigten bald eine grüne Fluorescenz.

Liebermann-Burchard[4]): (Chloroformlösung + Essigsäureanhydrid + conc. Schwefelsäure) zunächst rotbraune Färbung mit grüner Fluorescenz, später schmutzig grüne Färbung.

---

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genußm. 1901, IV, 1091.
2) Pharm. Zentralhalle 1909, 50, 333.
3) Arch. d. ges. Physiol. 1872, 6, 207.
4) Ber. 18, 1804. Burchardt, Diss. Rostock 1889.

Jodzahl:

Einwirkung 3 Stunden. Angewandte Menge 0,3322 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 57,03 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 45,22 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 11,81 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1498 g Jod
Jodzahl: 45,12.

Einwirkung 18 Stunden. Angewandte Menge 0,1560 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 56,93 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 49,59 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 7,34 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,0931 g Jod
Jodzahl: . . 59,72.

3) Verhalten der unverseifbaren Bestandteile gegen Digitonin.

Zunächst wurde das Verhalten einer alkoholischen Lösung der unverseifbaren Bestandteile gegen alkoholische Digitoninlösung untersucht. Nach Windaus[1]) geben alle natürlich vorkommenden Sterine mit Digitonin schwerlösliche Additionsprodukte, und das Digitoninverfahren ist daher ein ausgezeichnetes Mittel, um einerseits aus dem Unverseifbaren von Tier- oder Pflanzenmaterial die Sterine in reiner Form zu gewinnen, andererseits, um eine quantitative Bestimmung des Cholesterins durchzuführen. Zu diesem Zweck wurden 2 g unverseifbare Bestandteile in 50 ccm 95%igem kochenden Alkohol gelöst und mit einer 1%igen Lösung von Digitonin in heißem, 90%igen Alkohol so lange versetzt, als noch ein Niederschlag eintrat. Nach mehrstündigem Stehen konnte der Niederschlag auf einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol und mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen

1) Ztschr. f. physiol. Chem. 65, 1910, 110. Ber. 42, 1909, 240.

werden; es ergaben sich 1,9974 g Additionsprodukt; dasselbe war von gelblicher Farbe, es fiel gallertartig aus und ließ sich nur schwer abfiltrieren. Auch nach dem Umkristallisieren[1]) — Auflösen in viel kochendem Methylalkohol und vorsichtigem Zusatz von Wasser — war der Stoff immer noch gelblich gefärbt. Der Schmelzpunkt ist sehr unscharf. Die Substanz erweicht bei ca. 193°, färbt sich bei 200° dunkler, und ist bei etwa 215° ganz geschmolzen. Bei diesem Anlagerungsprodukt fielen die Phytosterinreaktionen wie folgt aus:

Salkowski-Hesse: Anfangs waren Chloroform und Schwefelsäure farblos; nach 1 Stunde war die Schwefelsäure gelb gefärbt, nach 20 Stunden zeigte das Chloroform eine rosa Färbung, die Schwefelsäure eine blutrote; beide Flüssigkeitsschichten hatten grüne Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: Die Lösung zeigte sofort eine gelbgrünliche Färbung, und nach 5 Minuten eine deutlich grüne Fluorescenz.

Die Verbrennungsanalyse ergab folgende Werte:

0,1222 g Substanz gaben 0,2616 g CO_2 u. 0,0940 g H_2O
0,1144 g Substanz gaben 0,2436 g CO_2 u. 0,0884 g H_2O

Gefunden: I. C 58,38 H 8,60%
II. C 58,07 H 8,64%.

Die erhaltene Menge entspricht, unter der Annahme, daß es sich um ein einheitliches Additionsprodukt von Digitonin $C_{55}H_{94}O_{28}$ und Phytosterin $C_{27}H_{46}O$ handelt, einem Prozentgehalt des Öles von 4,612 g an Phytosterin. Jedoch scheinen die Verhältnisse komplizierter zu liegen, wie schon aus den Analysenresultaten hervorgeht. Dem normalen Anlagerungsprodukte entsprechen die Werte: C 61,92% H 8,88%, während die gefundenen wesentlich niedriger sind. Vielleicht liegt ein Additionsprodukt verschiedener phytosterinähnlicher Stoffe vor. Hiefür spricht auch der Umstand, daß die sogenannten Phytosterinreaktionen dieses Stoffes von der Norm wesentlich abweichen. Bei diesen komplizierten unverseifbaren Bestandteilen scheint also das Digitoninverfahren als Trennungsmethode der Phytosterine zu versagen.

1) Archiv 249, 442. Matthes u. Dahle.

Es wurde nun versucht, aus diesem Additionsprodukt das Phytosterin wieder abzuscheiden. Windaus[1]) brachte das Digitonincholesterid in eine Extraktionshülse und extrahierte es im Apparat von Stock[2]) 10 Stunden lang mit siedendem Xylol. Das Cholesterin ging dabei vollständig in das Xylol über, und ließ sich durch Abdestillieren des Xylols leicht rein erhalten, während das Digitonin in der Extraktionshülse ungelöst zurückblieb. Wurde nun der Niederschlag, den Digitonin in der alkoholischen Lösung des Unverseifbaren hervorbrachte, in der angegebenen Weise behandelt, so blieb nach dem Abdestillieren des Xylols eine gelbliche Masse zurück, die zwar die charakteristischen Phytosterinreaktionen gab, deren Schmelzpunkt aber ganz unscharf war und bedeutend niedriger lag als der Schmelzpunkt des später aus dem Unverseifbaren isolierten Phytosterins[3]); die Masse erweichte bei 128° und war bei etwa 135° ganz geschmolzen.

Phytosterinreaktionen:

Salkowski-Hesse: Chloroform blutrot, Schwefelsäure gelb, beide Flüssigkeitsschichten zeigten grüne Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: violett, grün.

Das Filtrat des Digitoninniederschlages wurde mit Wasser versetzt, und mit Äther einigemale ausgeschüttelt. Hierbei gehen nach Windaus alle nicht cholesterinartigen Bestandteile des Unverseifbaren in den Äther, Digitonin geht nicht in den Äther, sondern bleibt in der Lösung zurück. Die Ätherauszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen, und der Äther abgedunstet. Der Rückstand bestand aus einer braunen Masse, die dem später beschriebenen[4]), mit kaltem Petroläther extrahierten Unverseifbaren in Farbe und Konsistenz glich und auch das gleiche Verhalten den Phytosterinreaktionen gegenüber zeigte.

---

1) Zeitschr. f. physiol. Chemie, 1910, 110.
2) Ber. 39 (1906) 1976.
3) Siehe Seite 24 und 25.
4) Siehe Seite 24/25.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,1910

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 38,43 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 30,78 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 7,65 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,0970 g Jod

Jodzahl: 50,83.

Diese gegen die ursprüngliche Jodzahl — 59,73 — wesentlich erniedrigte Zahl zeigt an, daß durch das Digitonin Stoffe ausgefällt worden waren, die eine erhebliche Jodaufnahmefähigkeit besaßen.

4) Trennung der unverseifbaren Bestandteile mittels Petroläther.

Um eine Trennung der unverseifbaren Anteile durchzuführen, wurde die Methode versucht, die Matthes und Heintz[1]) mit Erfolg beim Japantalg angewendet hatten.

25 g des Unverseifbaren wurden mit 30 ccm eisgekühltem Petroläther (Sdp. 30—50°) in der Kälte durchgeknetet, die unlöslichen Teile abgesaugt und mit kaltem Petroläther nachgewaschen. Die zurückbleibende gelblich weiße Masse[2]) schmolz bei ca. 178°; ihr Gewicht betrug 4,7 g.

Der Petrolätherauszug war stark braun gefärbt; er wurde über Nacht in eine Kältemischung gestellt, die sich ausscheidenden braunen Flocken abfiltriert, mit kaltem Petroläther gewaschen und in absolutem Alkohol gelöst. Nach wochenlangem Stehen der Lösung schieden sich an den Wänden Kristalle[3]) aus. Die Substanz gab die für Phytosterin charakteristische Liebermann-Burchard'sche Farbenreaktion in unzweifelhafter Weise, und schmolz nach zweimaligem Umkristallisieren aus wenig absolutem Alkohol bei 158°.

Von dem in eisgekühlten Petroläther in Lösung bleibenden Anteil des Unverseifbaren wurde das Lösungsmittel

1) Arch. d. Pharm. 1909, 247, 651.
2) Siehe Seite 26.
3) Siehe Seite 25.

abgedunstet und der Rückstand getrocknet; er war von dunkelbrauner Farbe mit grüner Fluorescenz, hatte den harzartigen Geruch des ursprünglichen Unverseifbaren und zeigte bei gewöhnlicher Temperatur die Konsistenz eines Weichharzes. Seine alkoholische Lösung mit Digitoninlösung versetzt, gab noch einen erheblichen voluminösen Niederschlag, ein Zeichen, daß er noch Phytosterinkörper enthielt.

Phytosterinreaktionen dieses Rückstandes:

Salkowski-Hesse: Das Chloroform war braun, die Schwefelsäure gelb gefärbt; an der Berührungszone entstand ein roter Ring; beide Flüssigkeitsschichten zeigten grüne Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: Die Farbe der Lösung war braunrot mit grüner Fluorescenz.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,2200 g.
Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 44,00 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 32,77 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 11,23 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1425 g Jod
Jodzahl: 64,78.

Diese gegen die Jodzahl des ursprünglichen Unverseifbaren etwas erhöhte Zahl zeigt an, daß der in kaltem Petroläther unlösliche Anteil der unverseifbaren Bestandteile keine erhebliche Jodaufnahmefähigkeit besitzen konnte, was durch die späteren Untersuchungen auch bestätigt wurde.

Beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung dieses Rückstandes schieden sich in einem Zeitraum von mehreren Wochen Kristalle aus, die ebenfalls die Liebermann-Burchard'sche Phytosterinreaktion gaben, und nach zweimaligem Umlösen aus absolutem Alkohol bei 158° schmolzen. Die Gesamtmenge des bei der eben beschriebenen Trennung des Unverseifbaren mittels Petroläther erhaltenen Phytosterins[1]) betrug ca. 0,4 g.

Auch durch direkte Extraktion des Unverseifbaren mit warmem, 80%igem Alkohol konnten geringe Mengen des

1) Siehe Seite 24.

Phytosterins vom Schp. 158° nach monatelangem Stehen der Lösung im Eisschrank erhalten werden.

Analyse des Phytosterins.

0,1120 g Substanz gaben 0,3318 g CO_2 und 0,1104 g H_2O

Berechnet für $C_{27}H_{44}O + H_2O$ C 80,53 H 11,52%

$C_{27}H_{46}O + H_2O$ C 80,13 H 11,96%

Gefunden: C 80,79 H 11,03%.

Phytosterinreaktionen:

Salkowski-Hesse: Das Chloroform färbte sich blutrot, die Schwefelsäure gelblich.

Liebermann-Burchard: Die Farbe der Flüssigkeit ging rasch über rotviolett in grün über.

Hirschsohn[1]): Nach 5 Minuten rötlich, nach ca. 1 Stunde violett.

Nach den Analysenresultaten erscheint es fast, als ob dem Phytosterin des Strychnosöles die normale Formel des Sitosterins $C_{27}H_{46}O + H_2O$ zukäme. Allerdings stimmt der Schmp. 158° nicht mit dem normalen 137° überein, sodaß die beiden Stoffe unbedingt verschieden von einander sein müssen. Ob es sich vielleicht hiebei um isomere Stoffe handelt, könnte nur die Herstellung vieler Derivate ergeben, die aber leider nicht möglich war, infolge der äußerst geringen Ausbeute und der langwierigen Herstellungsweise dieses Phytosterins. Es sei noch auf eine andere Möglichkeit hingewiesen: C. Forti[2]) gelang es, aus Melonensamen ein Sterin von Schmp. 160° zu isolieren, dem er die Formel $C_{26}H_{44}O + H_2O$ gibt. Die prozentische Zusammensetzung dieses Stoffes: C 79,92%, H 11,88% würde ebenfalls annähernd mit den gefundenen Analysenresultaten übereinstimmen.

5) Untersuchung des in kaltem Petroläther unlöslichen Anteils des Unverseifbaren.

Die feste gelblich weiße Masse, die sich in kaltem Petroläther nicht auflöste, wurde mehreremale aus Methylalkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt bei 186° konstant blieb. Bei den ersten Kristallisationen erstarrte dabei die ganze Lösung gelatinös, eine Erscheinung, die

1) Ausgeführt n. Matthes u. Heinz, Arch. d. Pharm. 247, 1909, 172.
2) Staz. 18, 580. Zentralbl. 1890, II, 581,

späterhin besonders an Lösungen dieses Stoffes in Äthylalkohol beobachtet wurde. Aus einer Lösung in Isobutylalkohol 1 : 10 kristallisierte die Substanz in seidenglänzenden, feinen büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 100° getrocknet, bei 188° schmolzen.

Phytosterinreaktionen:

Salkowski-Hesse: Chloroform und Schwefelsäure bleiben farblos.

Liebermann-Burchard: Die Flüssigkeit nahm eine schön violette Färbung an.

Hirschsohn: Keine Farbenerscheinung.

Die Substanz war leicht löslich in Chloroform und Äther, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol. In siedendem Methylalkohol löste sie sich ungefähr im Verhältnis 1 : 60.

Die qualitative Untersuchung ergab nur C und H, die quantitative Analyse ergab folgende Werte:

Analyse.

0,1084 g Substanz gaben 0,3366 g CO_2 und 0,1184 g H_2O
0,1164 g Substanz gaben 0,3620 g CO_2 und 0,1242 g H_2O

Gefunden: I. C 84,69 H 12,21%
II. C 84,82 H 11,93%.

Diese Werte entsprechen einer empirischen Formel $C_{35}H_{57}OH$, die 84,94% C und 11,82% H oder $C_{35}H_{59}OH$, die 84,59% C und 12,18% H enthält.

Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht wurde aus der Siedepunktserhöhung einer Lösung des Stoffes in Benzol berechnet. Die Bestimmungen gaben folgende Werte:

0,2818 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,063° M. G. = 476,6;
0,3796 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,078° M. G. = 518,6;
0,5788 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,121° M. G. = 509,7;
0,7062 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,156° M. G. = 482,4.

Mittel aus diesen 4 Bestimmungen M. G. = 496,8
Berechnet für $C_{35}H_{57}OH$ M. G. = 494,46
Berechnet für $C_{35}H_{59}OH$ M. G. = 496,47.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

2,878 g Substanz in Benzol zu 100 ccm gelöst, drehten im 100 mm-Rohr, im Apparat nach Lippich bei 15° polarisiert, 2,59 Skalenteile nach rechts.

$$\alpha = \frac{100 \cdot 2{,}59}{1 \cdot 2{,}878} = +\,90{,}0°.$$

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,0916 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 52,10 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 51,50 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 0,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,00761 g Jod
Jodzahl: 8,31.

Einwirkung 30 Stunden. Angewandte Menge 0,2590 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 54,00 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 50,00 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 4,00 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,0507 g Jod
Jodzahl: 19,60.

Die für den Alkohol $C_{35}H_{58}O$ oder $C_{35}H_{60}O$ unter der Annahme, daß er eine doppelte Bindung besitzt, berechnete Jodzahl würde 51,33 bezw. 51,12 betragen. Aus den experimentell gefundenen niederen Jodzahlen aber geht hervor, daß es sich in diesem Falle nicht um eine Addition, sondern eine Substitution handelt, daß also der Alkohol keine doppelte Bindung in der Seitenkette besitzt.

Essigsäureester des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$.

Die Darstellung war folgende: 2 g des Alkohols wurden mit 0,5 g Natriumacetat[1]) und 15 ccm Essigsäureanhydrid 1½ Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt, dann in Eiswasser gegossen, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und mehreremale aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte; er betrug 223°.

1) Liebermann Ber. 20, 1982.

Die Substanz kristallisierte in rein weißen Blättchen, die sich leicht in Äther und Chloroform, in siedendem, absolutem Alkohol erst im Verhältnis 1:70 lösten.

Die Verbrennung, die zuerst im Porzellanschiffchen ohne Beimischung von Kupferoxyd oder Bleichromat, sodann im Kupferschiffchen unter Zugabe von grob gepulvertem Bleichromat ausgeführt wurde, ergab für den Essigsäureester $C_{35}H_{57}O\ OC\ CH_3$ zu niedere Werte: erst durch Vermischen der Substanz im Kupferschiffchen mit feinst gepulvertem Bleichromat „Kahlbaum" wurden gute Resultate erhalten, die sowohl unter sich, als auch mit dem berechneten Prozentgehalt übereinstimmten.

Analyse:

0,1022 g Substanz gaben 0,3096 g CO_2 und 0,1018 g H_2O
0,1115 g Substanz gaben 0,3370 g CO_2 und 0,1106 g H_2O

Berechnet für $C_{37}H_{60}O_2$ C 82,76 H 11,27%
Berechnet für $C_{37}H_{62}O_2$ C 82,45 H 11,60%

Gefunden: I. C 82,62 H 11,14%
II. C 82,43 H 11,10%.

Molekulargewichtsbestimmung.

Das Molekulargewicht des Acetates wurde aus der Siedepunktserhöhung einer Lösung des Stoffes in Benzol berechnet. Die Bestimmungen gaben folgende Werte:

0,1962 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,04° M. G. = 566,9;

0,4616 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,109° M. G. = 489,3;

0,6580 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,156° M. G. = 487,4;

0,8736 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,202° M. G. = 499,7;

1,0262 g Substanz gaben eine Siedepunktserhöhung von 0,229° M. G. = 517,8.

Mittel aus diesen 5 Bestimmungen M. G. = 512,2
Berechnet für $C_{37}H_{60}O_2$ M. G. = 536,48
Berechnet für $C_{37}H_{62}O_2$ M. G. = 538,49.

Bestimmung der spezifischen Drehung.

1,0716 g Substanz in Benzol zu 20 ccm gelöst, drehten im 100 mm-Rohr, im Apparat nach Lippich polarisiert, 3,99 Skalenteile nach rechts bei 15°.

$$\alpha = \frac{100 \cdot 3{,}99}{1 \cdot 5{,}358} = +74{,}47°.$$

Propionsäureester des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$.

Die Darstellung war folgende[1]): 1 g Alkohol wurde mit 5 g Propionsäureanhydrid im Wasserbad 1½ Stunden im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Während der ersten Stunde war die Masse flüssig und erstarrte dann kristallinisch. Nach dem Erkalten wurde die Kristallmasse mit kaltem Äther auf ein Filter gespült, mit Äther gewaschen, und 2 mal aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es verblieben weiße Kristallblättchen, die bei 215° schmolzen.

Analyse:

0,1393 g Substanz gaben 0,4230 g CO_2 und 0,1418 g H_2O
0,1206 g Substanz gaben 0,3656 g CO_2 und 0,1280 g H_2O

Berechnet für $C_{38}H_{62}O_2$ C 82,84 H 11,35%
Berechnet für $C_{38}H_{64}O_2$ C 82,55 H 11,67%
Gefunden: I. C 82,82 H 11,38%
II. C 82,66 H 11,87%.

Benzoesäureester des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$.

Er wurde auf folgende Weise erhalten[2]): 1,5 g Alkohol wurden mit 1,5 g Benzoylchlorid ½ Stunde lang im Schwefelsäurebad auf 160° erhitzt. Die braune Schmelze wurde nach dem Erkalten in Äther gelöst, Alkohol zugefügt und zur Kristallisation stehen gelassen. Nach 12 Stunden hatten sich Sterne von gut ausgebildeten, weißen Kristallen ausgeschieden, die bei 196° schmolzen; durch nochmaliges Umlösen aus absolutem Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 197°.

1) A. Bömer u. K. Winter, Z. f. U. N. u. G. 1901, 865.
2) Obermüller, Zeitschr. f. physiol. Chemie. 1891, 15, 37.

Analyse:

0,1070 g Substanz gaben 0,3290 g CO_2 und 0,1000 g H_2O
0,1157 g Substanz gaben 0,3560 g CO_2 und 0,1074 g H_2O

Berechnet für $C_{42}H_{62}O_2$ C 84,20 H 10,44%
Berechnet für $C_{42}H_{64}O_2$ C 83,93 H 10,73%
Gefunden: I. C 83,86 H 10,45%
II. C 83,92 H 10,38%.

Salizylsäureester des Alkohols $C_{35}H_{57}OH$.

Die Darstellung war folgende[1]): 1,5 g Alkohol wurden mit 6 g Salizylsäure verrieben und 4 Stunden lang im Ölbad auf 190° erhitzt. Die sublimierende, an den oberen kalten Teilen des Reagensglases sich wieder festsetzende Salizylsäure wurde von Zeit zu Zeit wieder mit einem Glasstab in die Schmelze hinabgestoßen. Nach 4stündigem Erhitzen ließ man erkalten. Die Schmelze erstarrte hiebei zu einer braunen, strahlig kristallinischen Masse. Sie wurde zur Entfernung der überschüssig zugesetzten Salizylsäure 3mal mit je 20 ccm heißem 95%igen Alkohol ausgezogen. Das verbleibende, weiße Pulver wurde 2 mal aus absolutem Alkohol kristallisiert; es kristallisierte daraus in weißen Blättchen, die bei 238° schmolzen.

Analyse:

0,0961 g Substanz gaben 0,2886 g CO_2 und 0,0881 g H_2O
0,1046 g Substanz gaben 0,3135 g CO_2 und 0,0957 g H_2O

Berechnet für $C_{42}H_{62}O_3$ C 82,00 H 10,17%
Berechnet für $C_{42}H_{64}O_3$ C 81,76 H 10,46%
Gefunden: I. C 81,91 H 10,25%
II. C 81,74 H 10,23%.

Oxydationsprodukt des Acetates $C_{37}H_{60}O_2$.

Die Darstellung erfolgte nach dem Verfahren von Vesterberg[2]) auf folgende Weise: 2 g fein gepulvertes Acetat wurden am Rückflußkühler mit 25 ccm wasserfreien Eisessig und 0,9 g kristallisierter Chromsäure gekocht bis alles in Lösung gegangen war. Beim Abkühlen erstarrte die Flüssigkeit zu einer hellgrünen, blättrigen Masse, dieselbe

1) Gloth, Diss. München 1910, Seite 34.
2) Ber. **24**, 3839.

wurde auf der Nutsche mit Wasser gewaschen und die verbleibenden, weißen Kristallblättchen 2 mal aus Benzol umkristallisiert; sie schmolzen bei 273°.

Analyse:

0,0986 g Substanz gaben 0,2870 g CO_2 und 0,0932 g H_2O

Berechnet für $C_{37}H_{58}O_3$ C 80,66 H 10,62%

Berechnet für $C_{32}H_{50}O_3$ (Oxyamyrinacetat) C 79,6 H 10,45%

Gefunden: C 79,38 H 10,57%

Dieses Oxydationsprodukt stimmt in seinem Schmelzpunkt und seinen Analysenresultaten mit dem Oxyamyrinacetat überein. Da das oxydierte Acetat seinem ganzen Verhalten nach sicherlich nicht Amyrinacetat sein konnte, so ist hier nur die Annahme möglich, daß sich bei der Oxydation Gruppen abgespalten haben und sich so das Oxyamyrinacetat bilden konnte.

6) Behandlung des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid.

Auf folgende Weise gelang es, aus den unverseifbaren Anteilen des Strychnosöles noch einen dritten Alkohol zu isolieren: Das Unverseifbare wurde in heißem Essigsäureanhydrid gelöst, dann 2 Tage ruhig stehen gelassen; hiebei schied sich zuerst aus dem stark braun gefärbten Essigsäureanhydrid eine gelbliche Masse aus[1]); später, besonders beim Abnutschen, wahrscheinlich infolge der Konzentration und Abkühlung entstand eine zweite Ausscheidung eines gut kristallisierenden Stoffes. Dieser Stoff kristallisierte in schönen, farblosen Blättchen und hatte nach 6 maligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol einen Schmelzpunkt von 123—124°.

Die qualitative Untersuchung dieser Kristalle ergab nur das Vorhandensein von C und H; die quantitative Analyse lieferte folgende Werte:

0,1126 g Substanz gaben 0,3390 g CO_2 und 0,1132 g H_2O

0,1210 g Substanz gaben 0,3648 g CO_2 und 0,1210 g H_2O

Gefunden: I. C 82,11 H 11,24%

II. C 82,22 H 11,19%.

1) Siehe Seite 35.

Diese Werte entsprechen am besten einer empirischen Formel von $C_{34}H_{56}O_2$, die 82,20% C und 11,37% H enthält.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,1490 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 52,10 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 45,3 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 6,7 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,0850 g Jod

Jodzahl: 57,07.

Diese Jodzahl entspricht annähernd einer doppelten Bindung des Stoffes $C_{34}H_{56}O_2$ (die theoretische Jodzahl würde 51,13 betragen).

Um zu sehen, ob dieser Stoff wirklich eine acetylierbare OH Gruppe enthält, die bei obigem Reinigungsprozeß eine Acetylgruppe aufgenommen hätte, wurden die erhaltenen Kristalle folgendem Verseifungsprozeß unterzogen:

5 g dieses Stoffes wurden mit 190 ccm 10% alkoholischer Kalilauge 4 Stunden lang am Rückflußkühler verseift, die Lösung mit Wasser verdünnt und das ausgefallene Produkt mehrmals aus Methylalkohol umkristallisiert; dabei erstarrte jedesmal die Flüssigkeit beim Abkühlen zu einer Gallerte. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft verblieb ein weißes, kristallinisches Pulver, von scharfem Schmelzpunkt bei 99°; kurze Zeit bei 97—98° getrocknet, schmolz die Substanz bei 115°; wurde sie bei 100° getrocknet, so schmolzen die Krystalle zu einer glasartigen, durchsichtigen Masse, deren Schmelzpunkt sehr unscharf war; sie begannen bei ungefähr 90° zu erweichen und waren erst bei etwa 112° ganz zusammengeschmolzen.

Den Phytosterinreaktionen gegenüber verhielt sich der Stoff folgendermaßen:

Salkowski-Hesse: Anfangs blieben Chloroform und Schwefelsäure farblos; später zeigte die Schwefelsäure eine gelbrote Färbung mit grüner Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: Die Flüssigkeit wurde gelbrot und fluorescierte grün.

Hirschsohn: Keine Reaktion.

Die ausgeführten Analysen rechtfertigten die Annahme, daß der ursprünglich erhaltene Stoff ein Acetat war, aus dem durch den Verseifungsprozeß der dazugehörige Alkohol gebildet worden war.

Analyse des bei 100° getrockneten und bei ungefähr 90° schmelzenden Stoffes:

0,1210 g Substanz gaben 0,3750 g CO_2 und 0,1290 g H_2O

Berechnet für $C_{32}H_{54}O$ C 84,50 H 11,97%

Gefunden: C 84,52 H 11,92%.

Analyse des lufttrockenen bei 99° schmelzenden Stoffes:

0,1000 g Substanz gaben 0,3038 g CO_2 und 0,1070 g H_2O

Berechnet für $C_{32}H_{54}O + {}^1/_2\,H_2O$ C 82,86 H 11,96%

Gefunden: C 82,85 H 11,96%.

Jodzahl des Alkohols $C_{32}H_{54}O + {}^1/_2\,H_2O$:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,0922 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 52,10 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 46,4 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 5,6 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,0710 g Jod

Jodzahl: 77,09.

Diese Jodzahl spricht dafür, daß 3 Atome Halogen von dem Alkohol aufgenommen wurden, 2 durch Anlagerung und eines durch Substitution; die nach dieser Annahme berechnete Jodzahl würde 82,16 betragen.

Um einwandfrei nachzuweisen, daß bei der Verseifung des Acetates nur eine C_2H_2O Gruppe abgespalten worden war, wurde der bei 99° schmelzende Alkohol wieder acetyliert. 0,5 g des Stoffes wurden mit 0,1 g Natriumacetat und 5 ccm Essigsäureanhydrid 1½ Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflußkühlung erhitzt, dann mit Wasser verdünnt, die sich abscheidende Masse abgesaugt, ausgewaschen und aus Alkohol kristallisiert. Es verblieben weiße Kristallblättchen, die bei 122° schmolzen.

Analyse:

0,1268 g Substanz gaben 0,3820 g CO_2 und 0,1302 g H_2O

Berechnet für $C_{34}H_{56}O_2$ C 82,2 H 11,37%

Gefunden: C 82,16 H 11,49%.

Es wurde auch das Verhalten dieses Alkohols $C_{32}H_{54}O$ gegen Digitonin untersucht. Digitoninlösung erzeugte zwar in der alkoholischen Lösung des Stoffes einen Niederschlag, jedoch entsprechen die Analysenresultate keineswegs einem normalen Additionsprodukt von Digitonin $C_{55}H_{94}O_{29}$ und Alkohol $C_{32}H_{54}O$, dessen Prozentgehalt an C 63.0, an H 9,0 betragen würde.

Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1160 g Substanz gaben 0.2608 g CO_2 und 0,0948 g H_2O

Gefunden: C 61,31 H 9,14%.

Die bei der Reinigung des rohen Unverseifbaren aus dem Essigsäureanhydrid sich zuerst ausscheidende gelbliche Masse wurde nach mehrmaliger Behandlung mit Tierkohle in heißer, alkoholischer Lösung in rein weißen Kristallblättchen erhalten, die bei 223° schmolzen. Die Analyse ergab, daß das Acetat $C_{37}H_{60}O_2$ des schon beschriebenen Alkohols $C_{35}H_{57}OH$[1]) vorlag.

Analyse:

0,2068 g Substanz gaben 0,6292 g CO_2 und 0,2135 g H_2O

Berechnet für $C_{37}H_{60}O_2$ C 82,76 H 11,27%

Gefunden: C 82,98 H 11,55%.

7) Fraktionierte Fällung der unverseifbaren Bestandteile.

Zum Schlusse wurde noch versucht, eine Trennung der 3 Alkohole von dem harzigen Anteil des Unverseifbaren nach der Methode von Darmstädter und Lifschütz[2]) zu erreichen. Zu diesem Zwecke wurden 50 g des Unverseifbaren in 1 l absolutem Alkohol warm gelöst und bei 15° stehen gelassen; da hiebei nur eine Trübung aber keine

1) Siehe Seite 28.

2) Ber. 29 (1896) 2890.

Abscheidung erfolgte, wurde die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und mit heißem Wasser bis zum Entstehen einer schwachen Trübung versetzt, die durch etwas absoluten Alkohol wieder beseitigt wurde. Die nach dem Abkühlen und längerem Stehen sich abscheidende harzige Masse wurde abfiltriert und das Filtrat in der gleichen Weise so oft mit heißem Wasser versetzt, als noch Abscheidung stattfand. Es gelang, nach diesem Verfahren zwar 5 Fraktionen zu erhalten, die sich in Farbe, Konsistenz und Jodzahl von einander unterschieden, kristallinische Produkte lieferte es aber nicht. 20% des ursprünglichen Unverseifbaren ließen sich überhaupt nicht mehr ausfällen, sie blieben emulsionsartig in Lösung und wurden durch Abdunsten des Lösungsmittels zurückgewonnen (Fraktion VI).

Gewicht, Farbe, Konsistenz und Jodzahl der einzelnen Fraktionen waren folgende:

Fraktion I: 3 g dunkelbraun, grün fluorescierend; von der Konsistenz eines Weichharzes; 0,2050 g nahmen 0,1410 g Halogen auf. Jodzahl 68,78.

Fraktion II: 11,2 g braun, grün fluorescierend, harzartig; 0,2070 g nahmen 0,1422 g Halogen auf. Jodzahl 68,73.

Fraktion III: 13 g gelbbraun, wachsartig; 0,2140 g nahmen 0,1246 g Halogen auf. Jodzahl 58,24.

Fraktion IV: 8,7 g gelb, pulverisierbar; 0,216 g nahmen 0,0968 g Halogen auf. Jodzahl 44,83.

Fraktion V: 3,2 g gelbbraun, spröde, in der Hand erweichend; 0,2086 g nahmen 0,1081 g Halogen auf. Jodzahl 51,84.

Fraktion VI: 10 g braun, von der Konsistenz eines Weichharzes; 0,2250 g nahmen 0,1372 g Halogen auf. Jodzahl 60,98.

II.

Unverseifbare Bestandteile des Strophantusöles.

1) Allgemeine Untersuchung des Öles.

Zur Untersuchung gelangte ein von der Firma Caesar & Loretz in Halle a. Saale bezogenes Öl aus Strophantus-Samen.

Das Öl war dickflüssig, von tiefgrüner Farbe und stark bitterem Geschmack. Das spezifische Gewicht, bei 15° ermittelt, betrug 0,915.

In der Kälte löste sich das Öl in Benzol und Chloroform vollständig auf; beim Lösen in Äther, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Alkohol blieben wechselnde Mengen eines weißen Rückstandes.

Die ermittelten Werte der Konstanten und Variabeln sind die folgenden. Die Bestimmung der Verseifungszahl, der Reichert-Meißl'schen Zahl und der Polenske'schen Zahl wurde nach dem von W. Arnold angegebenen Verfahren ausgeführt.

Verseifungszahl.

5 g Öl verbrauchten zur Verseifung 15,92 ccm Normal-Kalilauge = 0,8932 g Kaliumhydroxyd.

Verseifungszahl: 178,6.

Eine zweite Probe ergab den genau gleichen Wert.

Reichert-Meißl'sche Zahl.

100 ccm filtriertes Destillat aus 5 g Öl verbrauchten 3,5 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Reichert-Meißl'sche Zahl: 3,8.

Eine zweite Probe ergab den genau gleichen Wert.

Polenske'sche Zahl.

1) Die flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren aus 5 g Öl verbrauchten 0,6 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Polenske'sche Zahl: 0,6.

2) Die flüchtigen, wasserunlöslichen Säuren aus 5 g Öl verbrauchten 0,4 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge.

Polenske'sche Zahl: 0,4.

Hehner'sche Zahl.

3 g Öl hinterließen nach entsprechendem Auswaschen und Trocknen 2,708 g wasserunlösliche Fettsäuren und unverseifbare Substanz.

Hehner'sche Zahl: 90,2.

Säurezahl.

5 g Öl in 40 ccm neutralem Äther-Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation der freien Säuren 37,71 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Kalilauge = 0,2116 g Kaliumhydroxyd.

Säurezahl: 42,3

Säuregrad: 75,42

Jodzahl nach von Hübl.

Einwirkung 3 Stunden. Angewandte Menge 0,3330 g Öl.

Vorgelegt 30 ccm Hg J - Lösung = 57,52 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 34,24 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 23,28 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,2954 g Jod

Jodzahl: 88,73.

Einwirkung 3 Stunden. Angewandte Menge 0,3523 g Öl.

Vorgelegt 30 ccm Hg J - Lösung = 57,52 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 33,22 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 24,30 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,3084 g Jod

Jodzahl: 87,54.

Einwirkung 18 Stunden. Angewandte Menge 0,1542 g Öl.

Vorgelegt 30 ccm Hg J - Lösung = 59,6 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 48,55 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 11,05 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,1402 g Jod

Jodzahl: 90,95.

Einwirkung 18 Stunden. Angewandte Menge 0,1502 g Öl.
Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 59,6 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 48,6 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 11,0 ccm $\frac{1}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1396 g Jod
Jodzahl: 92,95.

Bromerhitzungszahl.

1 g Öl in 20 ccm Chloroform gelöst, gab eine Temperaturerhöhung von 11,1°. Faktor des Gefäßes = 8,5. Aus der Bromerhitzungszahl 11,1 und dem Faktor 8,5 berechnet sich die Jodzahl: 94,35.

2) Herstellung der unverseifbaren Bestandteile.

Zur Gewinnung der unverseifbaren Bestandteile wurde das Öl wie bei Strychnosöl nach dem von A. Bömer angegebenen Verfahren verseift[1]) und die Seife in dem von Heiduschka und Gloth beschriebenen Apparat[2]) mit Äther ausgezogen. Die im Kolben sich angesammelten unverseifbaren Bestandteile wurden nach dem Verdampfen des Äthers nochmals verseift und abermals mit Äther isoliert. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit Wasser geschüttelt, um sie von Seife zu befreien, und der Äther dann verdunstet. 100 g Öl auf diese Weise behandelt ergaben 1,12 g unverseifbare Bestandteile von gelber Farbe und wachsartiger Beschaffenheit.

Den Phytosterinreaktionen gegenüber verhielt sich diese Masse in folgender Weise:

Salkowski-Hesse: Das Chloroform nahm eine rote, die Schwefelsäure eine gelbe Färbung an.

Liebermann-Burchard: Rot-violett, blau, grün.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,1830 g.
Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 38,43 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
Zurücktitriert = 26,51 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 11,92 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$
entsprechend 0,1512 g Jod
Jodzahl: 82,66.

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genm. 1901, IV, 1091.
2) Pharm. Zentralhalle, 1909, 50, 333.

3) Verhalten der unverseifbaren Bestandteile gegen Digitonin.

Der Gehalt des Unverseifbaren an Phytosterin wurde nach der von Windaus angegebenen Methode[1]) mittels Digitonin bestimmt. 1 g unverseifbare Bestandteile wurden in 50 ccm kochendem 95%igem Alkohol gelöst und mit einer 1%igen Lösung von Digitonin in heißem 95%igem Alkohol versetzt, so lange noch ein Niederschlag entstand. Nach mehreren Stunden wurde der Niederschlag auf einen Goochtiegel filtriert, mit Alkohol und mit Äther gewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Es ergaben sich 1.8530 g Additionsprodukt, was einem Gehalte des Öles von 0,504% Phytosterin entspricht. Einen scharfen Schmelzpunkt besaß die Substanz nicht; sie begann bei ungefähr 195° zu erweichen, färbte sich bei 200° gelb, und war bei etwa 212° geschmolzen. Die ausgeführten Analysen des nicht weiter umkristallisierten Stoffes lassen erkennen, daß es ein Additionsprodukt aus 1 Molekül Phytosterin und 1 Molekül Digitonin war:

0,1154 g Substanz gaben 0,2588 g CO_2 und 0,0952 g H_2O
0,1176 g Substanz gaben 0,2634 g CO_2 und 0,0954 g H_2O

Berechnet für $C_{82}H_{140}O_{29}$ C 61,92% H 8,88%
Gefunden I. C 61,16% H 9,22%
II. C 61,08% H 9,07%.

Phytosterinreaktionen:

Salkowski-Hesse: Chloroform hellrot, Schwefelsäure gelbrot mit grüner Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: Tiefgrüne Färbung ohne Fluorescenz.

Das Filtrat des Digitoninniederschlages wurde mit Wasser versetzt und mit Äther einigemale ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge wurden zweimal mit Wasser gewaschen und der Äther abgedunstet. Der Rückstand bestand aus einer zähen Masse, die folgende Phytosterinreaktionen gab:

Salkowski-Hesse: Chloroform gelb, Schwefelsäure rot.

Liebermann-Burchard: Grüne Färbung.

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1910, 65, 110.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,1180 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 38,43 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 29,19 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 9,24 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,1172 g Jod

Jodzahl: 99,38.

Diese Jodzahl stimmt gut überein mit der Jodzahl der flüssigen Anteile des Unverseifbaren, wie diese bei der Trennung mit Petroläther erhalten wurden[1]). Es ist das ein Beweis dafür, daß in dem Strophantusöl außer dem Phytosterin andere alkoholartige Verbindungen und Paraffine, wie ja auch die weitere Untersuchung ergab, nicht vorhanden sind.

4) Darstellung des Phytosterins.

Zur Gewinnung des Phytosterins aus dem Unverseifbaren wurde dasselbe in absolutem Alkohol gelöst und das Phytosterin, das sich nach längerem Stehen im Eisschrank aus der tief braun gefärbten Flüssigkeit ausgeschieden hatte, wurde nach der Angabe von Klamroth[2]) mit Erfolg rasch gereinigt. Das gelbliche Phytosterin wurde zunächst in Ligroin unter Zusatz von etwas Tierkohle heiß gelöst und filtriert. Nach völligem Erkalten erstarrte nach einiger Zeit der gesamte Inhalt des Kristallisationsschälchens zu einer gelatinösen Masse, die von Ligroin durch Absaugen getrennt ward. Nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol verblieben rein weiße Kristalle vom Schmelzpunkt 140°, der sich bei weiterem Umkristallisieren nicht mehr änderte.

Die Phytosterinreaktionen traten in der richtigen Weise ein.

Salkowski-Hesse: Chloroform rot, Schwefelsäure farblos.

Liebermann-Burchard: Rot-Violett, grün.

Hirschsohn: Nach 5 Minuten rötlich, später violett.

1) Siehe Seite 44.

2) Diss. München 1911.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgende Werte:

0,1082 g Substanz gaben 0,3274 g CO_2 und 0,1180 g H_2O
0,1036 g Substanz gaben 0,3104 g CO_2 und 0,1124 g H_2O

Berechnet für $C_{27}H_{46}O + {}^1/_2 H_2O$: C 81,95 H 11,98%
Gefunden I. C 81,52 H 12,20%
II. C 81,71 H 12,13%.

Wasserbestimmung.

0,7940 g lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0,0260 g H_2O.

$C_{27}H_{46}O + H_2O$ berechnet 1 Molekül H_2O = 4,45%
$C_{27}H_{46}O + {}^1/_2 H_2O$ berechnet ½ Molekül H_2O = 2,22%
Gefunden: 3,27%.

Essigsäureester.

Zur Darstellung des Essigsäureesters wurden 5 g Strophantus-Phytosterin vom Schmelzpunkt 140° mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g entwässertem Natriumacetat[1]) 1 Stunde lang über freier Flamme unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde der erstarrte Inhalt des Kolbens mit Wasser versetzt, auf einer Nutsche gesammelt, mit warmem Wasser ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bis zum konstant bleibenden Schmelzpunkt von 130°.

Analyse:

0,1264 g Substanz gaben 0,3704 g CO_2 und 0,1290 g H_2O

Berechnet für $C_{27}H_{45}O \cdot C_2H_3O$ C 81,3 H 11,2%
Gefunden: C 81,21 H 11,41%.

Propionsäureester.

Zur Darstellung des Propionsäureesters wurde 1 g Strophantus-Phytosterin F 140° mit 5 g Propionsäureanhydrid 2 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr[2]) im Wasserbade erhitzt und das Reaktionsprodukt aus absolutem Alkohol umkristallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Er betrug 111°.

---

1) Liebermann, Ber. 20, 1982.
2) A. Bömer, Z. f. U. d. N. u. G. 1901, 877.

Analyse:

0,1026 g Substanz gaben 0,1062 g H_2O und 0,3070 g CO_2

Berechnet für $C_{27}H_{45}O \cdot C_3H_5O$ C 81,4 H 11,4%

Gefunden: C 81,61 H 11,57%.

Untersuchung des Phytosterins auf Einheitlichkeit.

Nachdem es Windaus und Hauth[1]) zuerst gelungen war, durch Bromierung des Acetates des Calabarbohnenphytosterins dieses in 2 Phytosterine, das Sitosterin und das Stigmasterin, zu zerlegen, lag es nahe, auch das Phytosterin des Strophantusöles nach dieser Methode auf seine Einheitlichkeit zu prüfen. 3 g des Acetates vom Schmelzpunkt 130° wurden in 30 ccm Äther gelöst und mit 37,5 ccm einer Mischung von 5 g Brom in 100 ccm Eisessig versetzt. Zum Vergleich wurde daneben eine ebenso große Menge Calabarbohnenphytosterinacetat von E. Merk in ganz derselben Weise behandelt. Innerhalb 2 Stunden fielen beim Calabarphytosterin eine große Menge kleiner Kristalle von Stigmasterinacetattetrabromid aus, während die Lösung des Strophantusphytosterins keine Veränderung zeigte. Die Lösung wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum eingeengt, das sich ausscheidende Bromderivat mehrmals aus Alkohol umkristallisiert und das reine Produkt analysiert.

0,1190 g Substanz gaben 0,0756 g AgBr

Sitosterinacetatdibromid:

$C_{29}H_{48}O_2Br_2$ berechnet: 27,18% Br

Stigmasterinacetattetrabromid:

$C_{32}H_{52}O_2Br_4$ berechnet: 40,58% Br

Gefunden: 27,03% Br.

5) Flüssiger Anteil des Unverseifbaren.

Nachdem aus dem ursprünglichen Unverseifbaren durch absoluten Alkohol schon der größte Teil des Phytosterins entfernt war, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand in wenig Petroläther (Siedepunkt 30—50°) aufgenommen und über Nacht in eine

1) Ber. **39**, 4378; **40**, 3681.

Kältemischung gestellt. Hiebei schieden sich noch geringe Mengen eines flockigen Niederschlages ab; von diesem wurde abfiltriert und vom Filtrat auf dem Wasserbade der Petroläther abgedunstet. Es hinterblieb eine sirupdicke, braun gefärbte Flüssigkeit, der flüssige Anteil des Unverseifbaren, der, wie aus der schon angeführten Bestimmung des Phytosterins mit Digitonin hervorgeht, 54,95% des Gesamtunverseifbaren beträgt.

Phytosterinreaktionen:

Salkowski-Hesse: Chloroform braunrot, Schwefelsäure gelb, beide Flüssigkeitsschichten zeigten grüne Fluorescenz.

Liebermann-Burchard: Braunrot mit grüner Fluorescenz.

Jodzahl:

Einwirkung 20 Stunden. Angewandte Menge 0,2394 g.

Vorgelegt 30 ccm HgJ-Lösung = 38,43 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Zurücktitriert = 23,48 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

Verbraucht: = 14,95 ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$

entsprechend 0,1897 g Jod

Jodzahl: 95,54.

Diese Jodzahl zeigt an, daß es durch Behandeln des Unverseifbaren mit Petroläther gelungen ist, das Phytosterin ungefähr in dem gleichen Grade zu entfernen, als dies durch das teure Digitonin erreicht wurde.

Schluss und Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

I. Untersuchungen über das Strychnosöl.

1. Die Konstanten des dem Handel entnommenen Strychnosöles waren die folgenden: Verseifungszahl 124,4; Reichert-Meißl'sche Zahl 3,7; Polenske-Zahl 0,35; Hehner-Zahl 81,6: Säurezahl 18,4; Säuregrad 33,00; Jodzahl nach 3 Stunden 64,55, nach 18 Stunden 67,61; Bromerhitzungszahl 13,15; Alkaloidgehalt 0,14%; unverseifbare Bestandteile 19%.
2. Harwey's und Wilkie's Beobachtungen in Bezug auf die phytosterinähnlichen Farbenreaktionen konnten bestätigt werden.
3. Im Gegensatz zu den Angaben von Harwey und Wilkie ließ sich das Unverseifbare in folgende Anteile zerlegen:
   a) einen harzartigen Anteil,
   b) ein Phytosterin vom Schmelzpunkt 158°,
   c) einen Alkohol vom Schmelzpunkt 186—188° und der Zusammensetzung $C_{35}H_{57}OH = C_nH_{2n-12}O$ oder $C_{35}H_{59}OH = C_nH_{2n-10}O$,
   d) einen Alkohol vom Schmelzpunkt 90° (im wasserfreien Zustand) und der Zusammensetzung $C_{32}H_{53}OH$.
4. Der Alkohol $C_{35}H_{57}OH$ ($C_{35}H_{59}OH$) enthält keine doppelte Bindung; er ist wahrscheinlich ein Homologes des Amyrins $C_{30}H_{49}OH$; von dem Alkohol wurde das Molekulargewicht = 496 und das optische Drehungsvermögen = + 90,0° bestimmt und außerdem folgende Derivate hergestellt: Der Essigsäureester, der Propionsäureester, der Benzoesäureester, der Salicylsäureester.
5. Von dem Essigsäureester $C_{37}H_{60}O_2$ ($C_{37}H_{62}O_2$) wurde das Molekulargewicht = 512 und das optische Drehungsvermögen = + 74,47° bestimmt, sowie das Oxydationsprodukt hergestellt.
6. Der Alkohol $C_{32}H_{53}OH$ besitzt eine doppelte Bindung in der Seitenkette; seine Eigenschaften stimmen in

vielen Punkten mit dem Sycocerylalkohol von De La Rue und Müller überein. Von dem Alkohol $C_{32}H_{53}OH$ wurde das Acetat $C_{34}H_{56}O_2$ hergestellt.

7. Das von Windaus angegebene Digitoninverfahren zur quantitativen Bestimmung des Phytosterins lieferte beim Unverseifbaren des Strychnosöles kein einwandfreies Resultat.
8. Nach der Methode von Darmstädter und Lifschütz war eine Trennung der unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles nicht zu erreichen.

II. Untersuchungen über das Strophantusöl.

1. Die Konstanten des dem Handel entnommenen Strophantusöles waren die folgenden: Verseifungszahl 178,6; Reichert-Meißl'sche Zahl 3,8; Polenske-Zahl 0,5; Hehner-Zahl 90,2; Säurezahl 42,3; Säuregrad 75,42; Jodzahl nach 3 Stunden 88,13, nach 18 Stunden 91,95; Bromerhitzungszahl 11,1; unverseifbare Bestandteile 1,12%.
2. Die unverseifbaren Bestandteile des Strophantusöles bestehen aus 54,95 % flüssigem Anteil und 45,05 % Phytosterin.
3. Der Prozentgehalt des Öles an Phytosterin beträgt 0,504 %. Das Phytosterin des Strophantusöles ergab kein schwerlösliches Tetrabromadditionsprodukt; es ist demnach ein einheitlicher Stoff. Seiner Zusammensetzung und seinem ganzen Verhalten nach ist es identisch mit dem Sitosterin. Von dem Strophantusphytosterin wurde hergestellt: Der Essigsäureester, der Propionsäureester.
4. Beim Unverseifbaren des Strophantusöles konnte das Phytosterin mit Digitonin quantitativ bestimmt werden; jedoch dürfte eine quantitative Bestimmung des Phytosterins in diesem Falle auch durch das weit billigere Petroläther verfahren von Matthes zu erreichen sein.
5. Beziehungen zwischen den unverseifbaren Bestandteilen des Strophantusöles mit denen des ihm botanisch immerhin nahestehenden Strychnosöles konnten nicht festgestellt werden.

INHALT.

Seite

Einleitung 5
Theoretischer Teil 11
I. Die unverseifbaren Bestandteile des Strychnosöles
Allgemeine Untersuchung des Öles 17
Herstellung der unverseifbaren Bestandteile 20
Verhalten des Unverseifbaren gegen Digitonin 21
Trennung der unverseifbaren Bestandteile mittels Petroläther 24
Harzartiger Anteil des Unverseifbaren 25
Phytosterin-Anteil des Unverseifbaren 25
Untersuchung des in kaltem Petroläther unlöslichen Anteils des Unverseifbaren 26
Alkohol $C_{35}H_{57}OH$ 27
Acetat $C_{37}H_{60}O_2$ 28
Propionat $C_{38}H_{62}O_2$ 30
Benzoat $C_{42}H_{64}O_2$ 30
Salicylat $C_{44}H_{62}O_3$ 31
Oxydationsprodukt $C_{32}H_{50}O_3$ 31
Behandlung des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid . . . 32
Acetat $C_{34}H_{56}O_2$ 33
Alkohol $C_{32}H_{54}O$ 34
Fraktionierte Fällung des Unverseifbaren nach Darmstädter und Lifschütz 35
II. Die unverseifbaren Bestandteile des Strophantusöles
Allgemeine Untersuchung des Öles 37
Herstellung der unverseifbaren Bestandteile 39
Verhalten der unverseifbaren Bestandteile gegen Digitonin 40
Darstellung des Phytosterins 41
Essigsäureester des Phytosterins 42
Propionsäureester des Phytosterins 42
Untersuchung des Phytosterins auf Einheitlichkeit 43
Flüssiger Anteil des Unverseifbaren 43
Schluß und Zusammenfassung 45

Lebenslauf.

Am 8. Januar 1883 wurde ich, Richard Wallenreuter, in Tegernsee als der Sohn des jetzigen Kgl. Bayer. Forstmeisters Hans Wallenreuter geboren. Ich besuchte die Volksschule zu Schwarzach in Niederbayern, die humanistischen Gymnasien zu Metten und Nürnberg bis zur Erlangung des Einjährig-Freiwilligen-Zeugnisses; sodann wandte ich mich der Pharmazie zu. Der vorgeschriebenen Lehrzeit genügte ich in Nürnberg und konditionierte, nach bestandenem Vorexamen, in Bad Münster a. Stein und Thun (Schweiz). Im Winter-Semester 1906/07 bezog ich die Universität München, der ich seither ununterbrochen angehöre. Im Frühjahr 1908 bestand ich die pharmazeutische Approbationsprüfung; nach Absolvierung des chemischen Verbandexamens legte ich im Frühjahr 1911 die Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemiker ab. Im Juni 1912 unterzog ich mich mit Erfolg am Kgl. Maximiliansgymnasium in München dem humanistischen Gymnasialabsolutorium. Von Mai 1908 bis März 1909 war ich Privatassistent des Herrn a. o. Professor der Hygiene an der Universität München Dr. med. Martin Hahn, im April 1909 wurde ich Hilfsassistent, seit September 1909 bin ich Assistent am Pharmazeutischen Institut und Laboratorium für angewandte Chemie an der Kgl. Universität München.